








Process for coating silver objects and coating made by this process.

Publication number: EP0570944 (A1)	Also published as:
Publication date: 1993-11-24	 EP0570944 (B1)
Inventor(s): VISSING KLAUS-DIETER DIPL-ING [DE] +	 DE4216999 (A1)
Applicant(s): FRAUNHOFER GES FORSCHUNG [DE] +	 DE4216999 (C2)
Classification:	Cited documents:
- international: A44C27/00; B05D3/14; B05D7/24; A44C27/00; B05D3/14; B05D7/24; (IPC1-7): B05D7/24; A44C27/00; B05D3/14	 WO9112092 (A1)
- European: A44C27/00B4C; B05D3/14C3; B05D7/24E	 US4524089 (A)
Application number: EP19930108186 19930519	 DE4019539 (A1)
Priority number(s): DE19924216999 19920522	 JP22072003 (A)

Abstract of EP 0570944 (A1)

The invention relates to a process for the surface coating of silver objects, in which the coating operation is carried out in a plasma polymerisation plant, with continuous supply of gas and gas exchange of the monomer. In the first process step, the surface is pretreated, and in further process steps, the surface of the silver object is provided with a gradient layer.

Data supplied from the *espacenet* database — Worldwide

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) Veröffentlichungsnummer: **0 570 944 A1**

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: 93108186.3

(51) Int. Cl.⁵: **B05D 7/24**, B05D 3/14,
A44C 27/00

(22) Anmeldetag: 19.05.93

(30) Priorität: 22.05.92 DE 4216999

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
24.11.93 Patentblatt 93/47

(84) Benannte Vertragsstaaten:
DE FR GB

(71) Anmelder: **FRAUNHOFER-GESELLSCHAFT
ZUR FÖRDERUNG DER ANGEWANDTEN
FORSCHUNG E.V.**
Leonrodstrasse 54
D-80636 München(DE)

(72) Erfinder: **Vissing, Klaus-Dieter, Dipl.-Ing.**
Arend-Klauke-Str. 19
D - 28755 Bremen 70(DE)

(54) **Verfahren zur Oberflächenbeschichtung von Silbergegenständen und nach diesem Verfahren hergestellte Schutzschicht.**

(57) Es wird ein Verfahren zur Oberflächenbeschichtung von Silbergegenständen beschrieben, bei dem der Beschichtungsvorgang in einer Plasmapolymerisationsanlage durchgeführt wird, wobei eine kontinuierliche Gaszufuhr und Gasaustausch des Monomeren stattfindet. Im ersten Verfahrensschritt wird die Oberfläche vorbehandelt, in weiteren Schritten des Verfahrens wird die Oberfläche des Silbergegenstandes mit einer Gradientenschicht versehen.

EP 0 570 944 A1

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Oberflächenbeschichtung von Silbergegenständen und eine in diesem Verfahren hergestellte Schutzschicht.

Unbehandelte Gegenstände aus Silber laufen mit der Zeit an, wenn dagegen keine geeignete Maßnahmen getroffen wurden. Beispielsweise Silberbestecke und Silberschmuck. Zudem bedingt die geringe Härte dieses Materials, daß die Oberfläche im Gebrauch leicht verkratzt und damit das Aussehen beeinträchtigt wird. Ein weiteres Problem im Umgang mit Gegenständen aus Silber sind allergische Hautreaktionen, welche bei vielen Menschen auftreten.

Bisher eingesetzte Verfahren, wie z.B. Vernieren und Zaponieren oder aber auch die Oberflächenveredelung mit Hilfe von Merkaptan sind unzureichend. Entweder sind sie nicht haftfest, nicht transparent und chemisch/mechanisch, nicht stabil oder sie sind giftig.

Aus der DE 39 21 652 und der DE 40 19 539 sind Verfahren bekannt, die zum Erzeugen von Polymerbeschichtungen auf metallischen Oberflächen, insbesondere aus Nickel geeignet sind. Bei dem in der DE 40 19 539 A1 beschriebenen Verfahren handelt es sich um Erzeugung von entnetzenden Schichten. Die DE 39 21 652 A1 beschreibt ein Verfahren zur Erzeugung einer Beschichtung auf einer Seite einer Drucker-Düsenplatte, wobei es wesentlich ist, daß insbesondere im Bereich von Öffnungen eine scharfe Strukturierung erfolgt.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, ein Verfahren anzugeben, welches preisgünstig und einfach durchführbar ist und gleichzeitig die Herstellung einer Schicht auf einem silbernen Gegenstand erlaubt, welche das Material vor chemischen oder mechanischen Beschädigung schützt und gleichzeitig hautverträglich und ungiftig ist. Darüber hinaus sollte die Schicht wahlweise einfach entfernbar sein. Schließlich muß die Beschichtung auch noch optisch transparent und optisch unwirksam sein, damit der Silbercharakter nicht verloren geht.

Diese Aufgabe ist durch das im Anspruch 1 angegebene Verfahren gelöst. Die Unteransprüche stellen vorteilhafte Weiterbildungen dar.

Das erfindungsgemäße Verfahren wird in einer Plasmapolymersisationsanlage durchgeführt. Dabei wird in einen Unterdruckbehälter ein monomeres Gas eingeführt und durch Gleichstrom oder Mikrowellenenergie so angeregt, daß sich ein Plasma bildet. Dieses Plasma kann auf einer Oberfläche eine Schicht erzeugen oder eine Oberfläche, z.B. von Verunreinigungen befreien. Wesentlich dabei ist, daß der gesamte Beschichtungsprozeß, wozu die Herstellung mehrerer, kontinuierlich ineinander übergehenden Schichten gehört sowie die dem eigentlichen Beschichtungsprozeß vorausgehende Oberflächenbehandlung des zu beschichtenden

Gegenstandes kontinuierlich, d.h. ohne Abschalten der Anlage durchgeführt wird. Diese Kontinuität des Verfahrens ist wesentlich, da schon bereits bei einer kurzen Unterbrechung des Verfahrens sich auf der Oberfläche eine dünne Schicht bildet, an der die Haftung der nachfolgenden Schichten nicht mehr einwandfrei ist. Zunächst wird in die Plasmapolymersisationsanlage, in der sich die zu behandelnden Gegenstände befinden ein Gas eingeführt, welches in der Prozeßkammer solange verbleibt, bis sich ein abtragendes Plasma gebildet hat und die Oberfläche des Silbergegenstandes frei von Verunreinigungen von Wasserschicht und dergleichen ist. Durch diesen Plasmaprozeß wird die Substratoberfläche aktiviert und es werden möglichst viele freie Bindungen an der Oberfläche geschaffen. Im nächsten Verfahrensschritt wird dieses Gas kontinuierlich durch ein nächstes Gas ersetzt, welches ein Plasma erzeugt, das eine Kopplungsschicht aufbaut, d.h. eine Schicht, die im atomaren Bereich von einer metallischen zu einer kovalenten Bindung überleitet. Anschließend wird kontinuierlich eine permeationsverhindernde Schicht aufgebracht, dies geschieht wie in den vorangegangenen Schritten wieder durch Ersetzen des in der Prozeßkammer vorhandenen Gases durch ein nächstes Gas. Dadurch wird eine harte, kratzfeste Oberflächenversiegelung aufgebracht. Während des gesamten Beschichtungsverfahrens und des vorangehenden Oberflächenbehandlungsverfahrens bzw. Oberflächenreinigungsverfahrens werden die Prozeßparameter, wie Druck, Gasfluß, eingebrachte Leistung, Dauer der einzelnen Schritte und Abstand der zu behandelnden Oberfläche zum Plasma den an die zu erzeugende Schicht gestellten Anforderungen und dem eingebrachten Monomeren angepaßt, da der Plasmapolymersisationsprozeß vorteilhafterweise kontinuierlich durchgeführt wird, wird nach der Beendigung eines Prozeßschrittes das Gas und ggf. die übrigen Prozeßparameter geändert. Das bedeutet, daß für eine gewisse Zeit ein Gasgemisch im Reaktorraum vorliegt, so daß der Übergang von z.B. einer Ethylenschicht zu einer HMDSO-Schicht nicht Grenzfläche an Grenzfläche stattfindet. Dieser Übergang würde bei einem diskontinuierlichen Prozeß vorliegen; die Ethylengaszufuhr und das Plasma werden abgeschaltet, das Restgas entfernt und neues Prozeßgas z.B. HMDSO eingelassen und das Plasma wieder gezündet. Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren findet vielmehr ein Übergang statt, bei dem der Ethylengehalt abnimmt und der HMDSO Gehalt zunimmt. Außerdem liegt hier nicht nur ein zwei Phasen Gemisch nebeneinander vor, sondern es reagieren noch zusätzlich Bruchstücke beider Gase miteinander. Dadurch entsteht eine Schicht, deren einzelne Schichtbestandteile kontinuierlich ineinander übergehen, so daß sie auf dem beschichteten Gegenstand eine Gradientenschicht

bilden.

In einer vorteilhafte Ausgestaltung kann das Verfahren so durchgeführt werden, daß während der gesamten Behandlung nur ein Monomeres in der Prozeßkammer vorhanden ist und die unterschiedlichen, zur Herstellung von unterschiedlichen, ineinander übergehenden Schichten, Plasmen durch die Änderung der Prozeßparameter aus diesem einen Monomeren hergestellt werden.

Besonders vorteilhaft ist, daß die an den silbernen Gegenständen im oben geschilderten Verfahren aufgetragene Schicht so aufgebaut ist, daß sie leicht entfernt werden kann; z.B. beim Silberbesteck kann diese Schicht durch den ersten Reinigungsvorgang in einem Geschirrspüler entfernt werden. Die Bestecke werden also nach ihrer Herstellung mit einer Schutzschicht versehen, welche solange an diesen verbleibt, bis diese in normalen Gebrauch, z.B. in einem Haushalt genommen werden. Es kann selbstverständlich auch vorgesehen sein, daß eine solche Schicht derart aufgebaut ist, daß sie so weit chemikalienbeständig ist, daß die beschichteten Gegenstände auch spülmaschinenfest sind. Durch die geeignete Wahl der Prozeßparameter und der Ausgangsmaterialien für die Prozeßführung können also die Eigenschaften der Beschichtung beeinflußt und den Anforderungen entsprechend angepaßt werden.

Von einem besonderen Vorteil ist es, daß erfindungsgemäß eine Schicht hergestellt wird, welche jedoch mehrere Funktionen gleichzeitig erfüllt. So wird eine feste Verbindung mit der metallischen Unterlage bei gleichzeitigem Anlaufschutz, bei gleichzeitiger Kratzfestigkeit, Chemikalienresistenz und gleichzeitiger Barrierewirkung für allergische Hautreaktionen erreicht. Alle Schichten sind außerdem optisch transparent und bei einer Schichtdicke von weniger als 100 µm auch optisch nicht wirksam.

Das vorliegende Verfahren wird nachstehend anhand einiger Beispiele näher erläutert: Die Untersuchungen wurden alle in einer Niederdruckplasma polymerisationsanlage mit einer Mikrowellenkammer Typ Tepla der Firma Technics Plasma und einer Druck- und Gasflußregelung der Firma MKS durchgeführt:

Beispiel 1:

Zur Vorbehandlung der zu beschichtenden Oberfläche wurde Argon (Ar), bei einem Gasfluß von 10 sccm und einem Druck von 0,05 mbar verwendet. Die Verfahrensdauer betrug 120 sec bei einer Leistung von 600 W. Zur Herstellung der nächsten Schicht, der sogenannten Kopplungsschicht wurde als Monomeres $\text{Ar/C}_2\text{H}_4$ verwendet bei einem Gasfluß von 10/10 sccm und einem Druck von 0,05 mbar. Die Zeitdauer dieses Verfah-

rensschrittes betrug 30 sec bei einer Leistung von 600 W. Anschließend wurde wiederum kontinuierlich eine Permeationsschicht erstellt durch Zugabe von Ar/HMDSO bei einem Gasfluß von 10/3 sccm und einem Druck von 0,05 mbar. Die Dauer dieses Verfahrensschrittes betrug 20 sec bei einer Leistung von 600 W. Die kratzfeste Schicht wurde hergestellt durch den Einsatz von O_2/HMDSO bei einem Gasfluß 20/2 sccm und einem Druck von 0,1 mbar. Die Dauer der Herstellung dieser Schicht betrug 80 sec bei einer Leistung von 600 W. Anschließend fand durch kontinuierliche Zugabe von Ar bei einem Gasfluß von 10 sccm und einem Druck von 0,1 mbar eine Nachbehandlung statt. Die Nachbehandlung dauerte 120 sec bei einer Leistung von 600 W.

Beispiel 2:

Zur Vorbehandlung der zu beschichtenden Oberfläche wurde Argon (Ar), bei einem Gasfluß von 10 sccm und einem Druck von 0,2 mbar verwendet. Die Verfahrensdauer betrug 120 sec bei einer Leistung von 600 W. Zur Herstellung der nächsten Schicht, der sogenannten Kopplungsschicht wurde als Monomeres VTMS verwendet bei einem Gasfluß von 10 sccm und einem Druck von 0,2 mbar. Die Zeitdauer dieses Verfahrensschrittes betrug 30 sec bei einer Leistung von 400 W. Anschließend wurde wiederum kontinuierlich eine Permeationsschicht erstellt durch Zugabe von Ar/HMDSO bei einem Gasfluß von 10/2 sccm und einem Druck von 0,1 mbar. Die Dauer dieses Verfahrensschrittes betrug 30 sec bei einer Leistung von 600 W. Die kratzfeste Schicht wurde hergestellt durch den Einsatz von O_2/HMDSO bei einem Gasfluß 10/2 sccm und einem Druck von 0,1 mbar. Die Dauer der Herstellung dieser Schicht betrug 60 sec bei einer Leistung von 600 W. Anschließend fand durch kontinuierliche Zugabe von Ar bei einem Gasfluß von 10 sccm und einem Druck von 0,1 mbar eine Nachbehandlung statt. Die Nachbehandlung dauerte 120 sec bei einer Leistung von 600 W.

Beispiel 3:

Zur Vorbehandlung der zu beschichtenden Oberfläche wurde Argon (Ar), bei einem Gasfluß von 10 sccm und einem Druck von 0,1 mbar verwendet. Die Verfahrensdauer betrug 120 sec bei einer Leistung von 600 W. Zur Herstellung der nächsten Schicht, der sogenannten Kopplungsschicht wurde als Monomeres $\text{Ar/C}_2\text{H}_4$ verwendet bei einem Gasfluß von 10/10 sccm und einem Druck von 0,1 mbar. Die Zeitdauer dieses Verfahrensschrittes betrug 30 sec bei einer Leistung von 500 W. Anschließend wurde wiederum kontinuier-

lich eine Permeationsschicht erstellt durch Zugabe von C_2H_4 bei einem Gasfluß von 10 sccm und einem Druck von 0,2 mbar. Die Dauer dieses Verfahrensschrittes betrug 30 sec bei einer Leistung von 400 W. Die kratzfeste Schicht wurde hergestellt durch den Einsatz von $O_2/HMDSO$ bei einem Gasfluß 10/2 sccm und einem Druck von 0,05 mbar. Die Dauer der Herstellung dieser Schicht betrug 75 sec bei einer Leistung von 700 W. Anschließend fand durch kontinuierliche Zugabe von Ar bei einem Gasfluß von 10 sccm und einem Druck von 0,1 mbar eine Nachbehandlung statt. Die Nachbehandlung dauerte 120 sec bei einer Leistung von 600 W.

Das behandelte Silberbesteck wurde im Vergleich zu unbeschichteten Materialien in schwefelhaltiger Atmosphäre und Flüssigkeit getestet und wies einen sehr guten Anlaufschutz auf.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Oberflächenbeschichtung von Silbergegenständen, **dadurch gekennzeichnet**, daß der Beschichtungsvorgang in einer Plasmapolymersationsanlage durchgeführt wird, wobei eine kontinuierliche Gaszufuhr und Gasaustausch des Monomeren stattfindet, und daß im ersten Verfahrensschritt eine Oberflächenbehandlung stattfindet und in weiteren Schritten die Oberfläche mit einer Gradientenschicht versehen wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß die einzelnen Schritte wie folgt durchgeführt werden:

- Reinigung und Aktivierung der zu beschichtenden Oberfläche durch Bildung einer hohen Anzahl von freien Bindungen durch Zugabe von einem Gas, wie Argon, Sauerstoff oder Wasserstoff, durch welches ein abtragendes Plasma entsteht;
- Bildung einer kovalenten Bindungen enthaltenden Kopplungsschicht durch kontinuierliches Ersetzen des Gases des ersten Schrittes durch ein weiteres Gas, wie Ethylen, Vinyltrimethylsilan (VTMS) solange bis ein Plasma erzeugt wird, welches diese Schicht bildet;
- kontinuierliches Ersetzen dieses Gases, vorzugsweise durch ein weiteres Gas, wie Ethylen zur Bildung eines Plasmas, welches eine permeationsverhindernde Oberflächenschicht entstehen läßt;
- kontinuierliches Ersetzen des Gases des vorangegangenen Schrittes durch ein weiteres Gas, wie Hexamethyldisiloxan (HMDSO) in Verbindung mit Sauerstoff

zur Bildung eines Plasmas für eine Oberflächenversiegelung;

3. Verfahren nach Anspruch 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß die unterschiedlichen Schichten, welche die Gradientenschicht bilden, durch unterschiedliche Monomere erzeugt werden.

4. Verfahren nach Anspruch 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß für die Erzeugung der unterschiedlichen Schichten, welche die Gradientenschicht bilden, ein Monomeres unter verschiedenen Prozeßparametern eingesetzt wird.

5. Schutzschicht für silberne Gegenstände hergestellt im Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet**, daß sie an der von Verunreinigungen befreiten und aktivierten Oberfläche des Gegenstandes aufgebracht ist und die Gradientenschicht bildet, welche im einzelnen aus einer Kopplungs-, permeationsverhindernden und Oberflächenversiegelungsschicht besteht.

6. Schutzschicht nach Anspruch 5, **dadurch gekennzeichnet**, daß sie chemisch resistent, kratzfest und transparent ist.



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 93 10 8186

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.5)
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 15, no. 34 (C-799)28. Januar 1991 & JP-A-22 72 003 (CITIZEN WATCH CO. LTD.) 6. November 1990 * Zusammenfassung *	1	B05D7/24 B05D3/14 A44C27/00
A	WO-A-9 112 092 (E.I. DU PONT DE NEMOURS AND CO.) * das ganze Dokument *	2	
A	US-A-4 524 089 (R.HAQUE ET AL.) * das ganze Dokument *	2	
D,A	DE-A-4 019 539 (SIEMENS AG.) * das ganze Dokument *	1	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.5)
			B05D A44C
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenart DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 19 AUGUST 1993	Prüfer BROTHIER J.L.
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE			
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument * : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	